Zur Kenntnis

der

unsymetrischen (α) Phenylhydrazinderivate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Georg Heberlein

von Wattwil (Schweiz)

GENF

BUCHDRUCKEREI W. KÜNDIG & SOHN, VIEUX-COLLÈGE, 3

1896

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0090

Zur Kenntnis

der

unsymetrischen (α) Phenylhydrazinderivate

Zur Kenntnis

der

unsymetrischen (α) Phenylhydrazinderivate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Georg Heberlein

von Wattwil (Schweiz)

GENF

BUCHDRUCKEREI W. KÜNDIG & SOHN, VIEUX-COLLÈGE, 3

—

1896

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde vom März 1895 bis März 1896 im Laboratorium der städtischen Chemieschule in Mühlhausen ausgeführt. Herrn Dr. Hans Rupe, Docent daselbst und Privatdocent an der Universität Basel, auf dessen Anregung die Arbeit aufgenommen wurde, spreche ich hiemit meinen herzlichsten Dank aus für seine wertvollen Ratschläge und sein reges Interesse, welches er mir jederzeit bekundete.

Möge an dieser Stelle auch mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Dr. E. Nœlting, für sein Wohlwollen, das er mir während meinem Aufenthalte an der dortigen Anstalt bewies, meinen aufrichtigen Dank entgegennehmen.

Zur Kenntnis
der
unsymetrischen
(α) Phenylhydrazinderivate.

EINLEITUNG[1]

Bei der Einwirkung von Monochloracetanilid auf Phenylhydrazin zeigte sich, wie im experimentellen Teile bewiesen wird, dass sich fast quantitatif das unsymetrische Phenylhydrazidoacetanilid bildete und nicht, wie zum Vorneherein zu erwarten war, die symetrische β Verbindung. Diese Tatsache war auffallend, da bis jezt durch Einwirkung von Halogenalkylen R—Cl oder Säurehalogeniden R—O—Cl immer die symetrischen β Derivate erhalten wurden, was in der grossen Reactionsfähigkeit der freien NH_2 Gruppe auch leicht Erklärung findet.

Eingehend studiert wurde namentlich die Reaction zwischen Phenylhydrazin und Monochloressigsäure, respective deren Aethylester, und sind beide Phenylhydrazinessigsäuren, die symetrische sowohl, wie die unsymetrische, bekannt.

A. Ebers[2] stellte die erstere durch Reduction des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Phenylhydrazons der Glyoxylsäure dar :

$$C_6H_5NH—N=CH—COOH \rightarrow C_6H_5NH—NH—CH_2—COOH$$

[1] Eine vorläufige Mitteilung findet sich bereits Berl. Ber. XXVIII 1717.

[2] Ann. Chem. Pharm. 227. 354.

A. Reissert[1] und W. Kayser erwarten durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Phenylhydrazin die Bildung der isomeren unsymetrischen Verbindung, da, wie sie anführen, « erfahrungsgemäss durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Halogenalkyle oder deren Derivate vorzugsweise die unsymetrischen Hydrazine der Formel

$$C_6H_5-N(R)-NH_2$$

sich bilden. »

Diese Bemerkung dürfte jedoch nach den bisher bekannten Tatsachen kaum ihre Berechtigung finden. Reissert stellte zuerst durch Anwendung von Chloressigsäureaether den Hydrazidoessigsäureaether dar und gewann aus diesem durch Verseifung mit verdünnter Natronlauge die freie Säure. Da er die Eigenschaften dieser Säure als von der Ebers'schen Säure verschieden fand, fasste er sie auf als

$$C_6H_5N(CH_2-COOH)-NH_2,$$

ohne jedoch einen direkten Beweis dafür zu erbringen.

Eine mit dem Ebers'schen Körper identische Verbindung will O. Jolles[2] durch Reduction des Nitrosophenylglycins erhalten haben. C. D. Harries[3], der diese letzte Reaction genauer untersucht hat, stellte durch Reduction aus dem Nitrosophenylglycinester einen Phenylhydrazidoessigester dar und zeigte, im Gegensatz zu Jolles, dass derselbe

[1] Berl. Ber. XXIV. 1519.

[2] Berl. Ber. XXII. 2371.

[3] Berl. Ber. XXVIII. 1223.

durch Verseifung eine von der Elbers'schen Säure verschiedene Verbindung liefert. Dies ist denn auch nicht anders zu erwarten :

1. $C_6 H_5 NH—N{=}CH—COOH + 2H =$
$C_6 H_5 NH—NH—CH_2 COOH$ (Elbers)

2. $C_6 H_5 N—CH_2—COOR + 4H =$
$\dot{N}O$
$C_6 H_5 N\ CH_2—COOH$ (Harries)
$|$ $+ H_2 O$
NH_2

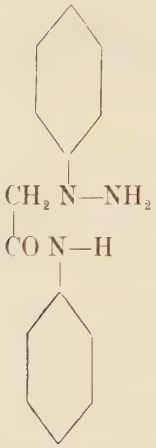
Anderseits zeigte er aber auch, dass seine Säure, der ihrer Bildung nach mit Bestimmtheit die unsymetrische Form zukommen muss, auch von der von Reissert dargestellten verschieden ist.

Schon früher hatten Miller[1] und Rhode nachgewiesen, dass der von Reissert dargestellten Phenylhydrazidopropionsäure und deren Derivaten (Nitril, Amid) die symetrische Form zukomme und nahm daher Reissert[2] die Untersuchung über die von ihm und Kayser dargestellte Hydrazidoessigsäure wieder auf. Er kommt hierbei zu dem Schlusse, dass, entgegen seiner frühern Ansicht, seine Säure identisch ist mit der Ebers'schen, also das symetrische Derivat ist. Die Tatsache, dass er diesen Körper zuerst als von der symetrischen Säure verschieden aufgefasst hatte, erklärt er durch den Umstand, dass dessen Eigenschaften durch die Beimengung einer gewissen Quantität Phenylhydrazinglyoxylsäure derart modifiziert waren, dass er nicht mehr als solcher zu erkennen war

[1] Berl. Ber. XXV. 2064.
[2] Berl. Ber. XXVIII. 1230.

und daher als die unsymetrische Verbindung angesehen wurde.

In der von mir dargestellten Verbindung



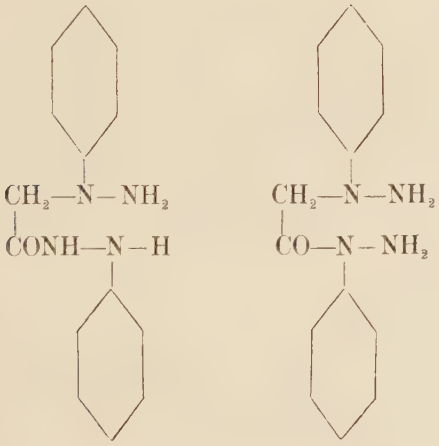
verhielt sich also der in das Phenylhydrazin eingeführte Säurerest vollständig verschieden von den oben erwähnten. Dort handelte es sich um die Einführung einer freien Säure, respective deren Aether, in meinem Falle jedoch um das Anilid der Säure. Da es im Phenylhydrazin in erster Linie die freie NH_2 Gruppe ist, welche demselben die stark basischen Eigenschaften verleiht, so liegt der Grund für die Verschiedenheit der angeführten Reactionen wohl darin, dass die Halogenide saurer Gruppen,

z. B. $Cl—CH_2—COOH$ oder
$Cl—CH_2—COOC_2H_5$

das Bestreben haben, in die $—NH_2$ Gruppe einzugreifen, während dagegen basische Gruppen, wie z. B. beim Chloracetanilid, orientierend im entgegengesetzten Sinne wirken.

Um im Allgemeinen diese Wirkung basischer Gruppen zu prüfen, ging ich vorest vom einfachsten derartigen Derivat der Essigsäure aus, dem Monochloracetamid, und fand auch wirklich, dass dieses bei der Reaction mit Phenylhydrazin das unsymetrische Phenylhydrazidoacetamid liefert, wobei sich allerdings durch weitere Einwirkung von Phenylhydrazin auf dieses eine noch kompliziertere, später zu besprechende Verbindung isolieren liess. Auf welche Weise die Constitution bewiesen wurde, wird im experimentellen Teile angeführt werden.

Ob auch das Phenylhydrazin selbst, mit der Carboxylgruppe der Essigsäure in der α oder β Stellung verbunden, einen Eingriff derselben in ein zweites Molekul Phenylhydrazin in analoger Weise in der unsymetrischen Stellung bedingt, konnte ich leider, wegen der grossen Unbeständigkeit der resultierenden Verbindungen, nicht feststellen. Jedenfalls würden sich auch hierbei die Körper bilden :



Um allgemein secundäre, unsymetrische Hydrazine darzustellen, kennen wir verschiedene Methoden, und zwar einerseits eine solche, bei welcher als Ausgangsmaterial bereits eine secundäre Base dient, welche dann in das Hydrazin übergeführt wird, und anderseits solche, welche von primären Hydrazinen (Phenylhydrazin) ausgehen, dieselben durch Einführung einer weiteren Gruppe in α Stellung in das secundäre Hydrazin überführend.

Dem ersten Prinzip folgt die Methode von Emil Fischer[1]:

Fischer führt secundäre Amine (er studierte zuerst das Monomethylanilin) mittelst salpetriger Säure in die Nitrosoverbindung über und reduziert diese auf geeignete Weise. Um eine Abspaltung der Nitrosogruppe unter Regenerirung der secundären Base zu vermeiden, dürfen allzu energisch wirkende Reductionsmittel, wie z. B. Zinn und Salzsäure, oder Zink und Schwefelsäure, nicht angewandt werden. Leicht gelingt die Reduction dagegen bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung, sowie auch von Natriumamalgam.

Die Methode von A. Michælis[2] war die erste, welche gestattete, vom Phenylhydrazin ausgehend, unsymetrische Substitutionsprodukte darzustellen. Michælis machte die Beobachtung, dass sich Natrium in Phenylhydrazin auflöst unter starker Ammoniakentwicklung, indem sich eine feste Masse bildet. In dem Reaktionsprodukte fand er auch Anilin, sodass der Vorgang folgendermassen betrachtet werden kann:

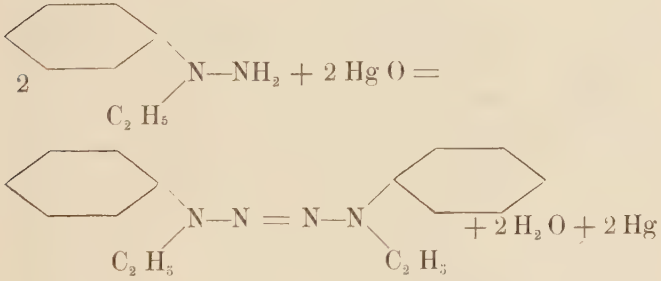
$$2\,C_6H_5N_2H_3 + 2\,Na = 2\,C_6H_5N_2NaH_2 + H_2$$
$$C_6H_5N_2H_3 + H_2 = C_6H_5NH_2 + NH_3$$

[1] Ann., 190. 162.
[2] Berl. Ber. XIX. 2448. XX. 43.

Indem also in einem Mol. Hydrazin ein Atom Wasserstoff durch Natrium ersetzt wird, reduzieren zwei freiwerdende Wasserstoffatome ein weiteres Mol. Hydrazin zu Anilin und Ammoniak. Das Natrium konnte entweder in die α oder β Stellung eingetreten sein. Diese Frage entschied Michælis dadurch, dass er die Verbindung mit Bromaethyl reagieren liess, wobei sich das entsprechende Aethylderivat bilden musste. Diese beiden Derivate waren aber bereits von E. Fischer dargestellt, und die Identität des erhaltenen Produktes mit dem Fischerschen α—Derivate bewies, dass dem Na—Phenylhydrazin die Formel zukommt:

$$C_6H_5—NNa—NH_2$$

Die Konstitution des von E. Fischer und Ehrhard dargestellten unsymetrischen Aethylderivates war durch diese beiden Autoren durch die mittelst Quecksilberoxyd ausgeführte Oxydation zum Phenylaethyltetrazon bewiesen worden.



Auf das Natriumphenylhydrazin liess Michælis eine Reihe von Säurechloriden einwirken und erhielt auf diese Weise die unsymetrischen Produkte, z. B.:

$$C_6 H_5 N Na + C_6 H_5 CO Cl =$$
$$\quad | \qquad\qquad C_6 H_5 N (CO C_6 H_5) NH_2 + Na Cl$$
$$NH_2$$

Diese Methode hat namentlich den Uebelstand, dass die Säurechloride leicht auch auf die sehr reaktionsfähige NH_2 Gruppe einwirken und daher neben den gewünschten α Verbindungen oft auch die β, respektive die α—β Diacidylverbindungen resultieren. Auf diese Weise ein α—β Diacetylderivat zu erhalten, glückte Michælis nicht, da die Reaktion unter Bildung der β—Acetylverbindung und Abscheidung von Natriumacetat wie folgt verläuft:

1. $C_6 H_5 NNa NH_2 + (C_2 H_3 O)_2 =$
$C_6 H_5 NNa NH CO CH_3 + C_2 H_4 O_2$

2. $C_6 H_5 NNa NH CO CH_3 + C_2 H_4 O_2 =$
$C_6 H_5 NH NH CO CH_3 + C_2 H_3 O_2 Ha$

Methode von O. Widmann[1]:

In einigen kurzen Mitteilungen (Originalabhandlungen in Nova Acta Reg. Soc. Ups. III. 1893 waren mir leider nicht zugänglich) gibt Widmann eine neue Methode zur Darstellung unsymetrischer sekundärer Hydrazine an. In der Absicht, neue Triazin- und Tetrazinverbindungen darzustellen, sucht er nach einer bequemen Methode, um die als Ausgangsprodukte dienenden α Derivate des Phenylhydrazins darzustellen. Dies gelang ihm folgendermassen. Phenylhydrazin wird zuerst acetyliert, wobei die Acetylgruppe in die β Stellung tritt. Auf dieses Acetylderivat lässt er Chloride beliebiger Radikale einwirken. Werden die so erhaltenen Produkte

[1] Berl. Ber. XXVI. 945.

mit verdünnten Säuren behandelt, so geht immer die in β befindliche Acetylgruppe zuerst heraus, wenngleich die in α eingetretene Gruppe ein Säureradikal ist. Widmann [1] zeigt allerdings später, dass einzelne Ausnahmefälle existieren, indem z. B. das α—β Diacetylphenylhydrazin durch Kochen mit Mineralsäuren die β Acetylverbindung liefert.

$$C_6H_5—N(CO\,CH_3)—NH—CO\,CH_3 + H\,OH = C_6H_5\,N(CH_3)—NH\,CO\,CH_3 + CO\,OH$$

Nachdem jedoch von Pechmann [2] und P. Runge das α Derivat durch Spaltung von Acetylformazylwasserstoff erhalten haben, gelingt es auch Widmann [3] aus der α—β Diacetylverbindung durch Verseifung unter geeigneten Bedingungen das α Decivat neben der β Verbindung zu isolieren.

Im allgemeinen also lässt sich die Methode durch folgende drei Gleichungen veranschaulichen:

1. $$2\,C_6H_5\,NH—NH_2 + (CH_3\,CO)_2\,O = 2\,C_6H_5\,NH\,NH(CO\,CH_3) + H_2O$$

2. $$C_6H_5\,NH—N(CO\,CH_3)—H + R—CO\,Cl = C_6H_5\,N(COR)—NH(CO\,CH_3) + H\,Cl$$

[1] Berl. Ber. XXVI. Ref. 816.
[2] Berl. Ber. XXVII 1694.
[3] Berl. Ber. XXVII. 2964.

3. $C_6H_5N(COR)-N(CO\,CH_3)-H + H\,OH \rightarrow C_6H_5N(COR)-NH_2 + CH_3-CO\,OH$

Diese Methode ist recht bequem, eignet sich aber vorzüglich dazu, Säurereste in die α—Stellung einzuführen unter Anwendung von Säurechloriden, wie auch die obigen Gleichungen zeigen. Weniger gut reagieren auf diese Weise Halogenalkyle. Widmann stellt diese dar durch Einwirkung von äquimolekularen Mengen alkoholischer Kalilauge und Halogenalkyl auf β Acetylphenylhydrazin und nachherige Verseifung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Als Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Verbindungen diente in erster Linie das Monochloracetylchlorid.

$$\begin{array}{l} CH_2—Cl \\ | \\ CO—Cl \end{array}$$

Da dasselbe im Laufe der Arbeit immer wieder gebraucht wurde, so möge die als am zweckmässigsten befundene Darstellungsmethode hier kurze Erwähnung finden. Man verfährt am besten folgendermassen:

In einen Rundkolben von $^3/_4$ Liter mit kurzem Hals bringt man 100 Gramm Monochloressigsäure, versetzt mit 65 Gramm PCl_3, ohne umzuschütteln, damit die Reaktion nicht sogleich eintritt und erwärmt am Rückflusskühler auf dem Oelbade allmählig auf 110°. Der Kühler trägt an einem umgebogenen Glasrohr ein Chlorcalciumrohr. Man hält 3—4 Stunden auf dieser Temperatur, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Dann wird direkt aus dem Oelbade abdestilliert, indem man dessen Temperatur allmählig auf 140° bringt. Das Destillat wird fraktioniert und der zwischen 100—105° übergehende Anteil gesondert aufgefangen. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 80—85 Gramm. Man kann auch nach Beendigung

der Reaktion den Kolbeninhalt mit getrocknetem Aether extrahieren, diesen abdampfen und fraktionnieren, man erhält aber ein weniger konstant siedendes Produkt.

Das Chloracetylchlorid wurde weiter auf Monochloracetanilid verarbeitet, das wie folgt dargestellt wurde:

1 Mol. Chloracetylchlorid wird in getrocknetem Aether gelöst, und unter guter Eiskühlung eine ätherische Lösung von 2 Molekülen Anilin tropfenweise zugefügt. Die Reaktion ist eine äusserst heftige. Es scheidet sich hierbei salzsaures Anilin aus:

$$\begin{array}{l} CO\ Cl \\ | \\ CH_2\ Cl \end{array} + 2\ C_6H_5NH_2 = \begin{array}{l} CO\ N{-}C_6H_5 \\ |\quad\ \diagdown H \\ CH_2\ Cl \end{array} + C_6H_5NH_3Cl$$

Ist alles Anilin zugegeben, so schüttelt man noch einige Minuten gut durch, destilliert den Aether auf dem Wasserbade ab, wäscht den Rückstand zur Entfernung des Anilinchlorhydrats einigemal mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um, wobei man ein weisses Produkt in Form von feinen Blättchen erhält, die den Schmelzpunkt 134,5 zeigen.

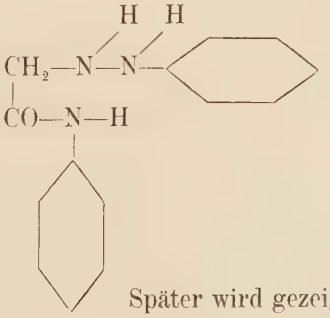
Beim Arbeiten mit Chloracetanilid ist darauf zu achten, dass dasselbe nicht mit den Händen in Berührung kommt, da es auf der Haut ein heftiges Brennen veranlasst und selbst Blasen erzeugt.

Einwirkung von Chloracetanilid auf Phenylhydrazin.

Ein Molekül Chloracetanilid wird in einem Kölbchen in Alkohol gelöst, mit zwei Molekülen Phenylhydrazin versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Alko-

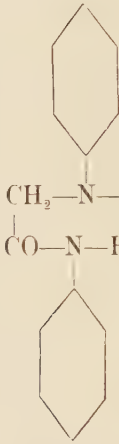
hol zum grössten Teile entfernt ist. Da durch Einwirkung der Luft das Produkt sich leicht bräunt, so wird das Abdampfen des Alkohols unter Anwendung eines Bunsenventils, oder, um Zeit zu gewinnen, mit Hülfe folgender Vorrichtung vorgenommen. Der Kolben wird mit einem durchbohrten Kork versehen, in welchem ein kleines Trichterchen steckt. In dieses legt man eine kleine Gummikugel, welche ein ziemlich rasches Abdampfen gestattet, ohne jedoch die Luft zutreten zu lassen. Das Reaktionsprodukt, das einen hellgelben Brei darstellt, wird durch Waschen mit zwanzigprozentiger Essigsäure und Wasser von überschüssigem Phenylhydrazin und salzsaurem Hydrazin befreit und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren, das erste Mal unter Zusatz von etwas Tierkohle, erhält man dicke, weisse Nadeln vom Schmp. 122° in einer Ausbeute von 95 %. Der Körper ist in heissem Alkohol und Benzol leicht, in der Kälte schwer, in Aether ebenfalls wenig löslich. Fehlingsche Lösung und Silbernitrat werden schon in der Kälte reduziert.

Es wäre bei dieser Reaction die Bildung des symetrischen Phenylhydrazidoacetanilids zu erwarten



Später wird gezeigt werden,

dass sich jedoch das unsymetrische Produkt gebildet hatte :



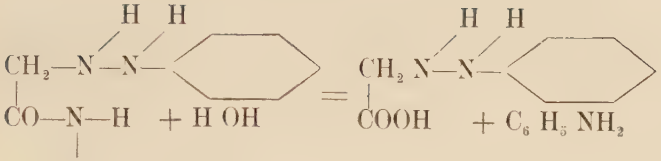
unsymetrisches Phenylhydrazidoacetanilid.

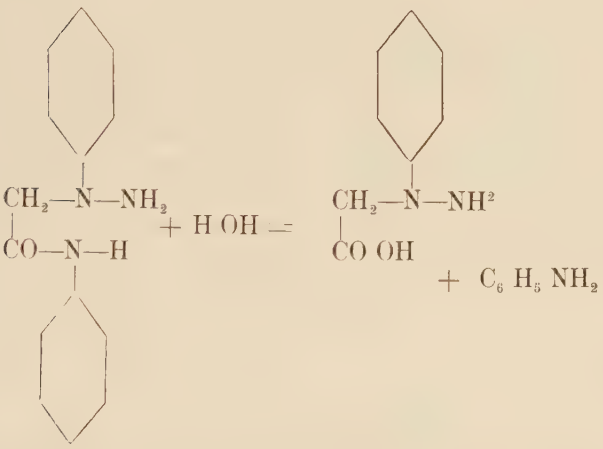
Die Analyse ergab in Uebereinstimmung mit der Formel folgende Zahlen :

Berechnet :	Gefunden :
C = 69,71 %	69,48 %
H = 6,23 »	6,65 »
N = 17,43 »	17,58 »

Verseifung des Phenylhydrazidoacetanilids.

Ich versuchte zuerst, die Constitution durch Verseifung festzustellen, um durch Abspaltung von Anilin zu der symetrischen respective unsymetrischen Phenylhydrazinessigsäure zu gelangen :

1. 

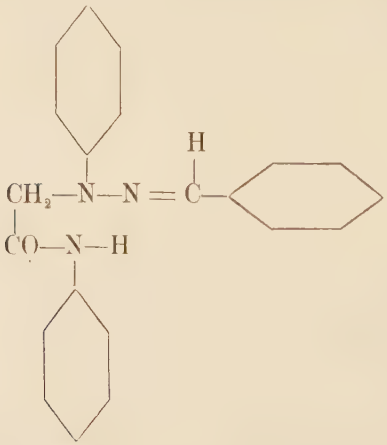
2. 

Durch Kochen mit verdünnten Säuren, oder besser, mit verdünntem NaOH wurde ein Körper von sauren Eigenschaften erhalten, der sich aber durch seinen Schmp. 205° und seine andern Eigenschaften mit keiner der bekannten Hydrazinessigsäuren als identisch erwies. Diese Verbindung wird später (siehe Einwirkung von NaOH auf das Hydrazin) ausführlich besprochen werden. Für die Constitution des Hydrazins war also diese Verseifung

nicht aufklärend. Dass letzterem die unsymetrische Form zukommt, geht jedoch aus der Fähigkeit des Körpers hervor, mit Leichtigkeit Hydrazone zu liefern, sei es, dass man ihn in alkoholischer oder saurer Lösung mit Aldehyden, respective Ketonen versetzt.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Phenylhydrazidoacetanilid.

5 Gramm Benzaldehyd werden zu einer heissen alkoholischen Lösung von 11,5 gramm der Hydrazinverbindung gegeben, aufgekocht und erkalten gelassen. Das in Alkohol schwer lösliche Hydrazon scheidet sich als voluminöse Masse ab, die, aus viel Alkohol umkrystallisiert, in weissen Nädelchen vom Schmp. 223° erhalten wird. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel :



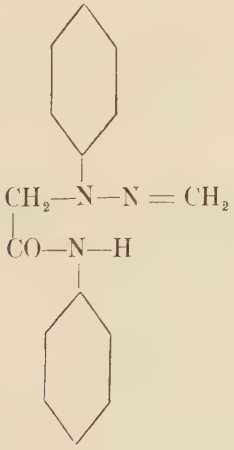
Berechnet : N = 12,77 %

Gefunden : 13,26 %

Nur circa 80 % des Hydrazins reagierten in dieser Weise. Aus der Mutterlauge wurde ein Körper isoliert, der den Schmp. 135° zeigte.

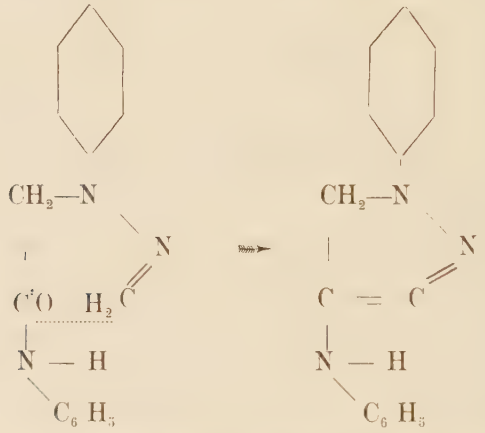
Einwirkung von Formaldehyd auf das Phenylhydrazidoacetanilid.

Der Versuch wurde genau ausgeführt wie obiger, indem 5 gramm Hydrazin mit 1,5 gramm Formaldehyd in alkoholischer Lösung zusammengebracht wurden. Das hierbei erhaltene Hydrazon, das sich fast momentan ausscheidet, ist in Alkohol, sowie in Benzol, Aether, Ligroïn, etc., fast unlöslich und wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Man erhält so ein weisses, bei 220° unter Zersetzung schmelzendes Produkt. Die Analyse ergab für die Formel :



Berechnet :	Gefunden :
N = 16,60 %	16,88 %

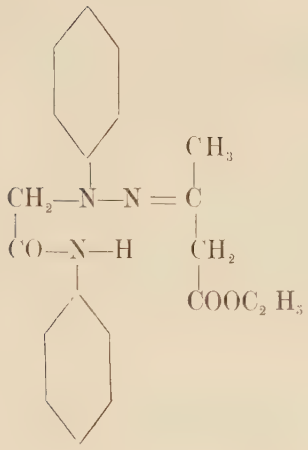
Wird das Produkt nach und nach in conzentrierte Schwefelsäure eingetragen und eine Stunde stehen gelassen, so scheint eine weitere Condensation einzutreten unter Abspaltung von Wasser :



Wegen der ausserordentlichen Schwerlösslichkeit dieses Körpers konnte derselbe nicht krystallisiert und daher auch nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden.

Einwirkung von Acetessigester auf das Phenylhydrazidoacetanilid.

Wird 1 Molekül Hydrazin mit 1 Molekül Acetessigester, beide in heissem Alkohol gelöst, zusammengegeben, so scheiden sich nach kurzer Zeit weisse Flocken ab, die in Alkohol etwas leichter löslich sind, als die vorher beschriebenen Derivate des Benz- und Formaldehyds und aus diesem in bei 147° schmelzenden feinen Nadeln erhalten werden.



Berechnet :	Gefunden :
N = 11,89 %	12,11 %

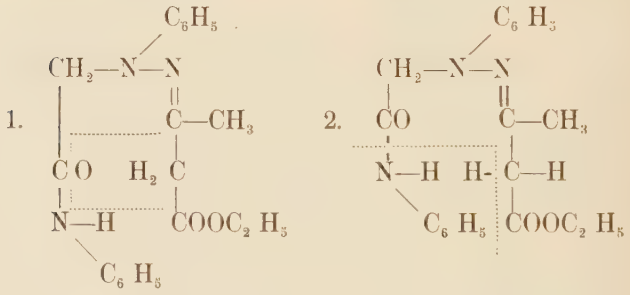
Wird dieses Hydrazon mit verdünnter HCl erwärmt, so entweicht Acetessigester, und aus der salzsauren Lösung scheidet sich ein Körper vom Schmp. 149° ab, der mit Benzaldehyd ein bei 223° schmelzendes Hydrazon liefert.

Das Acetessigestercondensationsprodukt zeigt unter dem Einfluss von conzentrierter Schwefelsäure eine weitere interessante Condensation. Löst man es nämlich in Conzentrierter H_2SO_4 unter Vermeidung von Erwärmung auf, lässt 1 Stunde stehen und giesst auf Eis, so scheiden sich weisse Flocken ab, die, wenn sie sogleich abfiltriert werden, verharzen. Lässt man sie jedoch einen Tag in der Lösung stehen, so werden sie hart. In Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Eisessig, Xylol, Amylalkohol, Chloroform, Phenol, Nitrobenzol lösen sie sich nicht. In Anilin lösen sie sich, scheinen aber damit zu reagieren, indem durch Alkohol keine Fällung mehr entsteht. Leicht dagegen löst sich die Verbindung in Alkalien und Alkali-

carbonaten, in letzteren unter Kohlensäureentwicklung. Der Körper charakterisiert sich somit als eine ausgesprochene Säure. Ein genauer Schmp. konnte nicht beobachtet werden, da bei 230° Zersetzung eintritt.

Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in Soda, kocht mit Tierkohle, filtriert und fällt durch verdünnte Salzsäure aus. Wird das Produkt nochmals in Soda gelöst und in der Wärme vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, ohne zu Schütteln, bis die Lösung eben sauer ist, so scheiden sich nach einiger Zeit feine weisse Nadeln ab.

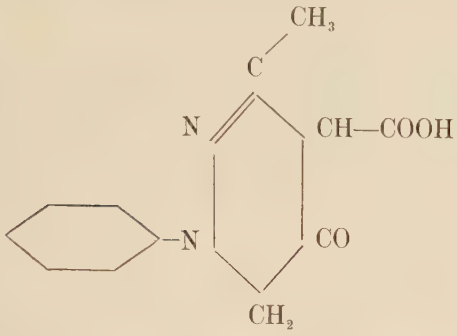
Eine Condensation könnte auf verschiedene Weise vor sich gehen, wie die zwei nebenstehenden Formeln zeigen:



Im ersten Falle würde also Wasser, im 2. Falle Anilin abgespalten. Das letztere wurde tatsächlich nachgewiesen durch Chlorkalk, sowie, indem man die Lösung mit Natronlauge versetzte, kochte, und in die Dämpfe einen mit $K_2 Cr_2 O_7$ Lösung befeuchteten Streifen Filtrierpapier hielt, wobei sich auf letzterem Anilinschwarz bildete, und deutlich Chinongeruch zu erkennen war.

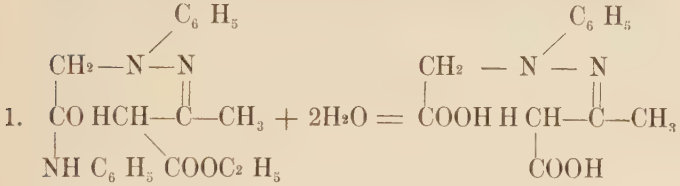
Die stark sauren Eigenschaften des Körpers liessen ferner eine Verseifung der Gruppe $—COOC_2 H_5$ vermu-

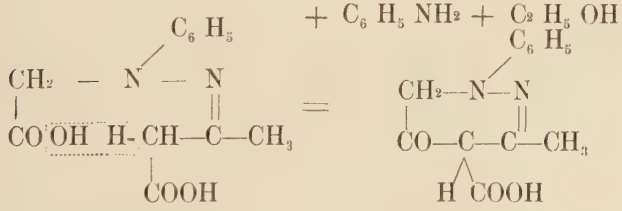
ten. In der Tat zeigte die Analyse, dass sich folgende ringförmige Verbindung gebildet hatte :



1—Phenyl—3—Methyl—5—Ketotetrahydropyridazin—4—Carbonsäure.

Der Gang der Reaction ist wahrscheinlich folgender :



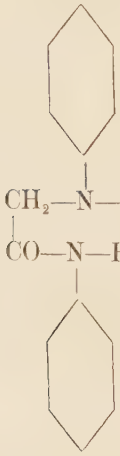


Berechnet :	Gefunden :
C = 62,07 %	61,82 %
H = 5,17 »	5,35 »
N = 12,07 »	12,12 »

Acetylirung des Phenylhydrazidoacetanilids.

Zehn Gramm Hydrazin werden in Eisessig gelöst, hierzu 5 Gramm Essigsäureanhydrid gefügt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten giesst man unter fleissigem Umrühen in Eiswasser, wobei sich weisse Flocken neben harzigen Klumpen ausscheiden. Die weissen Flocken lassen sich direkt aus Alkohol umkrystallisieren, während sich der übrige Teil auf diese Weise nicht reinigen lässt. Wird er jedoch mit Aether übergossen und einige Zeit stehen gelassen, so gehen die Unreinigkeiten in den Aether über, der abgegossen wird, während ein trockenes Produkt zurückbleibt, das aus Alkohol, wie der erste Teil, in langen feinen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert und bei 169,5° schmilzt

Die Analyse ergab für den Körper:



Acetylphenylhydrazidoacetanilid.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,84 %	67,93 %
H = 6,01 »	6.30 »

Der nämliche Körper war schon von O. Widmannn nach seiner allgemeinen Methode zur Darstellung asymetrischer Hydrazine (siehe Einleitung) aus dem Acetylphenylhydrazin dargestellt worden.

Verseifung des Acetylphenylhydrazidoacetanilids.

Eine alkoholische Lösung der Acetylverbindung wird mit zwanzigprozentiger Schwefelsäure versetzt und drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, wobei Geruch nach Essigäther auftritt. Nach dem Erkalten scheidet sich wenig einer in Alkohol ziemlich schwer löslichen Verbindung aus, die gereinigt, den Schmp. 205° zeigt, also aus dem verseiften Acetylderivat durch weitere Zersetzung entstanden ist und mit dem früher beschriebenen Verseifungsprodukte des Hydrazins identisch ist. Aus der sauren, durch Wasser verdünnten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak ein weisser Körper vom Schmp. 149° ab. Derselbe condensiert sich mit Benzaldehyd zu einem bei 223° schmelzenden Hydrazon, liefert auch das später zu beschreibende Nitrosoderivat des Hydrazins, gibt also in allen Reaktionen den Derivaten desselben identische Verbindungen. Mit Benzaldehyd reagiert es, im Gegensatz zum Hydrazin Schmp. 122, quantitatif, während jenes circa 20 % eines andern Körpers zurück liess.

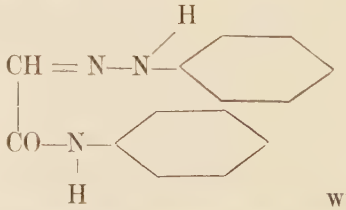
Auch durch Zersetzung des Acetessigester—Hydrazons

durch H Cl wurde, wie schon erwähnt, ein Körper vom Schmp. 149° gefunden, der ein Benzaldehydhydrazon vom Schmp. 223° liefert, also mit dem Verseifungsprodukt des Acetylderivates identisch ist.

Alle diese Reaktionen zeigen, dass das bei 122° schmelzende Hydrazin nicht ein einheitlicher Körper ist, sondern, dass es durch eine andere Verbindung von nämlicher empirischer Zusammensetzung verunreinigt sein muss, wodurch der Schmp. des reinen Produktes von 149° auf 122° heruntersinkt. Es gelang auch, dies zu beweisen, indem durch wiederholtes Waschen mit Aether der Schmelzpunkt auf 149° stieg.

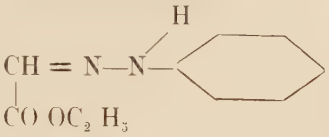
Es wurde auch versucht, den Körper zu reinigen durch Lösen in Benzol und Einleiten von Salzsäuregas. Die aus dem ausgeschiedenen salzsauren Salz gewonnene Base war aber nach dieser Operation von ihrer Beimengung noch nicht befreit. Der praktischen Ausführung dieser Methode wäre übrigens auch die Schwerlöslichkeit des Hydrazins in kaltem Benzol im Wege gestanden.

Wurde das Hydrazin durch Aether gereinigt, so schied sich beim Abdampfen desselben ein Körper vom Schmelzpunkt 135° aus, derselbe, der auch aus den Mutterlaugen bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf das Hydrazin isoliert wurde. Es ist dies wahrscheinlich das Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid,

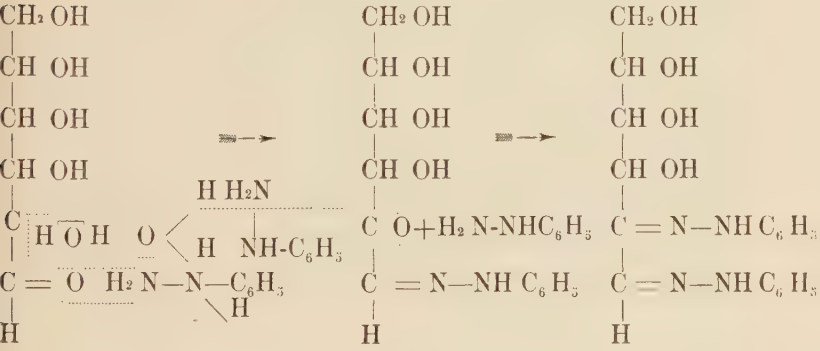


wie denn auch Reissert (siehe Einleitung) gezeigt hat, dass bei der Ein-

wirkung von Chloressigester auf Phenylhydrazin neben dem Hydrazinessigsäureäther auch etwas Phenylhydrazinglyoxylsäureäther gebildet wird.



Ein solcher Körper kann nur durch Oxydation entstehen, da 2 H—Atome eliminiert werden. Möglicherweise dient das Phenylhydrazin selbst als Oxydationsmittel, ähnlich, wie z. B. durch die Arbeiten von E. Fischer über die Kohlenhydrate dargethan ist, wie dieses die Fähigkeit besitzt, eine Alkoholgruppe zur Aldehyd respektive Ketongruppe zu oxydieren, unter Bildung von Anilin und NH_3, wobei sich dann ein weiteres Molekül Hydrazin mit dem Oxydationsprodukte zum Osazon kondensiert:

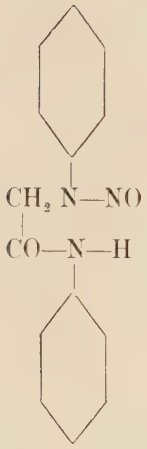


Einwirkung von salpetriger Säure auf das Phenylhydrazidoacetanilid.

Lässt man auf ein Molekül Hydrazin in saurer Lösung ein Molekül HNO_2 einwirken, so erhält man ein Produkt, das aus alkoholischer Lösung sich auf Zusatz von Wasser in gelben Flocken ausscheidet. Es zeigte keinen konstanten Schmp. (102—135°) und bei den verschiedenen ausgeführten Stickstoffbestimmungen wurden ebenfalls keine übereinstimmenden Resultate erhalten.

Lässt man dagegen salpetrige Säure im Ueberschuss einwirken, so bildet sich ein Körper, der sich leicht aus Alkohol krystallisieren lässt und daraus in prächtigen, langen, schwach gelbgefärbten Nadeln vom Schmp. 144° erhalten wird.

Löst man den bei Einwirkung von 1 Molekül HNO_2 erhaltenen Körper in heissem Benzol, so scheidet sich beim Erkalten die bei 144° schmelzende Verbindung aus. Das unkonstant schmelzende Produkt erweist sich also als ein Gemisch des unveränderten Hydrazins mit letzterer Verbindung. Es ergibt sich hieraus also die Notwendigkeit, bei der Darstellung einen Ueberschuss an salpetriger Säure anzuwenden. Der Körper zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion und wurde auch durch die Analyse als Nitrosoverbindung der Formel erkannt:



Berechnet:	Gefunden:
C = 65,88 %	65,99 %
H = 5,10 »	5,25 »
N = 16,47 »	16,65 »

Bei der Darstellung des Nitrosokörpers wird am besten folgendermassen verfahren:

5 Gramm Hydrazin werden in sechzigprozentiger Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung langsam mit einer wässrigen Lösung von 4,5 Gramm $NaNO_2$ versetzt. Man verdünnt dann mit Eiswasser und lässt einige Stunden stehen, bis das anfänglich ölige Produkt erstarrt ist, und krystallisiert einigemal aus verdünntem Alkohol um, das erste Mal unter Zusatz von Tierkohle.

Durch die Wirkung der salpetrigen Säure wurde also die NH_2 Gruppe des Hydrazins durch die Gruppe NO ersetzt, wie dies die allgemeine Reaktion unsymetrischer Hydrazine ist. Es musste sich also voraussichtlich durch

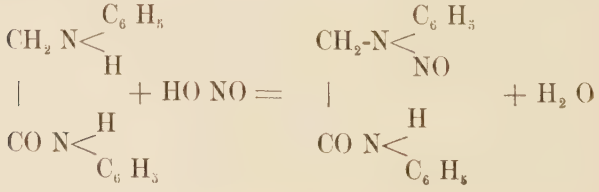
Reduktion wieder das Hydrazin regenerieren lassen. Dies gelang denn auch in folgenderweise.

Reduktion der Nitrosoverbindung.

6 Gramm Nitrosokörper werden in Alkohol gelöst und mit 12 Gramm fünfzigprozentiger Essigsäure versetzt. Man giesst nach und nach, unter Vermeidung von Erwärmung, in 20 Gramm Alkohol, worin 10 Gramm Zinkstaub suspendiert sind. Schliesslich wird aufgekocht und heiss filtriert. Auf Zusatz von Wasser krystallisiert ein weisser Körper aus, der bei 149° schmilzt und nach seinen Reaktionen alz Hydrazin aufzufassen ist.

Konstitutionsbeweis für das Nitrosoderivat und das Phenylhydrazidoacetanilid.

Die Konstitution des Nitrosoderivates lässt sich leicht feststellen. Leitet sich der Körper vom Hydrazin wirklich durch Ersatz der NH_2 Gruppe durch NO ab, so muss die nämliche Verbindung auch erhalten werden durch Einwirkung salpetriger Säure auf einen Körper der Konstitution:



Dieser Körper wurde von Wischin[1] und Wilm dargestellt und auch später von Paul J. Meyer[2] als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Anilidoacetamid durch Einwirkung von Chloracetamid auf Anilin. Am besten stellt man jedoch den Körper dar, indem man genau verfährt, wie bei der Synthese des Phenylhydrazidoacetanilids, und nur das Phenylhydrazin durch Anilin ersetzt. Der Schmelzpunkt 111—112°, sowie eine Stickstoffbestimmung bestätigten, dass sich der gewünschte Körper gebildet hatte.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,39 %	12,70 %

Wird dieser Körper in Eisessig gelöst und mit 1 Molekül $NaNO_2$ versetzt, so scheidet sich auf Wasserzusatz ein Körper ab, der, unkrystallisiert, den Schmp. 144° zeigt und die Liebermannsche Nitrosoreaktion gibt, sich ferner in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Essigsäure zum Hydrazin vom Schmp. 149° reduzieren lässt, erweist sich also als identisch mit dem vorigen Nitrosokörper.

Diese Reaktion beweist einerseits die Richtigkeit der oben aufgestellten Konstitution des Nitrosokörpers, ist aber namentlich auch, da durch Reduktion sich das Hydrazin Schmelzpunkt 149° bildet, der sicherste Beweis für dessen unsymetrische Konstitution, die allerdings nach den Ergebnissen der früher ausgeführten Reaktionen nicht mehr in Frage gestellt werden konnte.

[1] Zeitschr. f. Chemie 1868. S. 74.
[2] Berl. Ber. VIII. 1157.

Einwirkung von Natronlauge auf das Phenylhydrazido-acetanilid.

Der Körper wird in Alkohol gelöst, mit wässriger NaOH versetzt und während zirka 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Hierbei scheidet sich $Na_2 CO_3$ ab. Nachdem eine Probe beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag mehr gibt, wird viel Wasser zugefügt, von den Unreinigkeiten abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der hierbei sich abscheidende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so silberglänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 205°, die in Alkohol schwer löslich sind, sich aber in Alkalien und Alkalikarbonaten leicht lösen. Löst man in der eben erforderlichen Menge Ammoniak auf und fügt Silbernitrat hinzu, so scheidet sich das schwerlösliche Silbersalz in weissen Flocken aus. Der Körper karakterisiert sich hierdurch als eine Säure, allerdings nicht als eine der erwarteten Phenylhydrazinessigsäuren.

Beim Verseifen wird Anilin abgespalten. Dieses kann aus der sauren Mutterlauge durch Uebersättigen mit Natronlauge und Uebertreiben mit Wasserdampf und Eindampfen mit Salzsäure als Salzsaures Anilin gewonnen werden. Beim Verseifen von 8 Gramm Hydrazin wurde erhalten:

Auf 1 Molekül Hydrazin = 1 Molekül Anilinchlorhydrat:

Berechnet:	Gefunden:
$C_6 H_5 NH_2 Cl = 4{,}3$ Gr.	4,3 Gr.

Es wird also quantitatif 1 Molekül Anilin abgespalten.

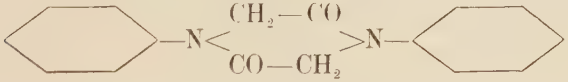
In analoger Weise zersetzte sich das Hydrazin auch beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, aber weniger leicht. Selbst nach mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich nur wenig des Zersetzungsproduktes, während die Hauptmenge aus der sauren Lösung durch NH_3 unverändert wieder ausgefällt werden kann.

Wie sich die Bildung dieses neuen Körpers vollzog, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Jedenfalls reagiren unter Abspaltung von Anilin 2 Moleküle des Hydrazins mit einander. Die Analyse stimmte auf die Formel:

$$C_{16}\,H_{14}\,N_3\,O_2$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,57 %	68,80 %
H = 5,00 »	4,83 »
N = 15,06 »	15,06 »

Wurde das Phenylhydrazidoacetanilid in absolutem Alkohol gelöst, mit 1 Molekül Natrium-Alkoholat versetzt und auf dem Wasserbade gekocht, so schied sich ein Körper vom Schmelzpunkt 273° aus, der in Alkalien und Säuren unlöslich ist und wahrscheinlich dem von Abenius[1] dargestellten Diphenyldiacihexahydropiazin (Diphenyldiketopiperazin) identisch ist.



In allen den angeführten Derivaten der Hydrazinver-

[1] Berl. Ber. XXI. 1665.

bindung wurde deren unsymetrische Konstitution mit Bestimmtheit erkannt. Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, verdankt deren Bildung ihre Eigentümlichkeit der mit dem Säurerest verbundenen basischen Gruppe. Es war daher von Interesse, auch die Wirkung anderer basischer Gruppen zu untersuchen und begann ich mit dem Studium der Einwirkung von Chloracetamid auf Phenylhydrazin.

Die Darstellung des Chloracetamids wurde auf folgende Weise ausgeführt:

100 Gramm Chloressigäther werden in einem Kolben in ein Kältegemisch gestellt, dann mit dem doppelten Volumen kaltgesättigten Ammoniaks überschichtet, der Kolben mit einem Kork gut verschlossen und 12 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein Krystallbrei abgesetzt, der rasch abgesaugt wird. Aus des Mutterlauge kann durch Abdampfen im Vaccuumexsiccator noch eine weitere Portion des Produktes gewonnen werden.

$$\begin{array}{l} CO\,OC_2\,H_5 \\ | \\ CH_2\,Cl \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CO\,NH_2 \\ | \\ CH_2—Cl \end{array} + C_2\,H_5\,OH$$

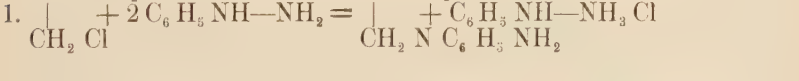
Einwirkung von Chloracetamid auf Phenylhydrazin.

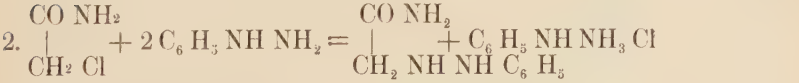
Wird 1 Molekül Chloracetamid mit 2 Molekülen Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt, so beginnt, wenn der grösste Teil des Alkohols sich verflüchtigt hat, eine ziemlich lebhafte Reaktion. Man entfernt die Schale dann vom Wasserbade und überlässt die Reaktion sich selbst. Nach kurzer Zeit ist diese beendigt, worauf man mit Wasser

versetzt, stehen lässt, bis das Produkt fest geworden ist und mit Wasser einige Male wäscht, um das gebildete salzsaure Phenylhydrazin zu entfernen. Man löst dann unter gelindem Erwärmen in verdünnter H_2SO_4, fällt nach dem Filtrieren in der Kälte mit NH_4OH aus und krystallisiert die ausgeschiedenen Flocken aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Man erhält so schöne glänzende Blättchen, welche bei 178° schmelzen.

Besser noch verläuft die Reaktion, wenn man 1 Molekül Chloracetamid in Benzol löst, 2 Moleküle Phenylhydrazin zufügt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa 1 Stunde kocht. Es scheidet sich hierbei salzsaures Phenylhydrazin aus. Ist die Reaktion zu Ende, so filtriert man heiss, kocht den Rückstand nochmals mit wenig Benzol aus und vereinigt dieses mit dem Filtrat. Aus der Benzollösung scheidet sich das Hydrazin beim Stehen aus. Es wird abfiltriert, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Das Chloracetamid konnte in die α- oder β-Stellung des Phenylhydrazins eingegriffen haben:





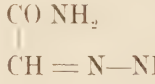
Die Analyse zeigte jedoch stark abweichende Zahlen. Mit Benzaldehyd liefert der Körper ein Hydrazon, von dem eine N-Bestimmung ebenfalls kein mit der Berechnung übereinstimmendes Resultat ergab. (Ich werde weiter

unten noch eingehender auf diese Verbindung zu sprechen kommen.)

Wurden die Mutterlaugen von der Krystallisation dieses Hydrazins vom Schmelzpunkt 178° konzentriert, so scheiden sich in beträchtlicher Menge, ungefähr so viel wie der eben beschriebene Körper, derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 140° aus. Es hatte sich also noch ein zweiter, leichter löslicher Körper gebildet. Eine Analyse desselben stimmte, im Gegensatz zu dem zuerst isolierten Produkte, sehr gut auf die Formel eines Phenylhydrazidoacetamids.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
C = 58,18 %	58,12 %	57,88 %
H = 6,66 »	—	6,73 »
N = 25,45 »	25,65 »	— »

Nach Analogie mit den früher besprochenen Reaktionen wäre die Bildung des Phenylhydrazons des Glyoxylsäureamids nicht unwahrscheinlich gewesen:



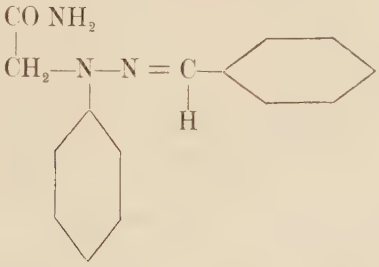
Dass jedoch weder diese Verbindung, noch das symetrische Hydrazin, das möglicherweise hätte entstehen können, vorlag, entschied bald die Reaktion mit Benzaldehyd.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Phenylhydrazidoacetamid.

Gleiche Moleküle Hydrazin und Benzaldehyd werden in alkoholischer Lösung aufgekocht. Beim Erkalten scheidet

sich krystallinisch ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 225° aus.

Die Stickstoffbestimmung stimmte auf die Formel



Berechnet:	Gefunden:
N = 16,60 %	17,05 %

Aus den Analysen geht somit hervor, dass der leichter lösliche, aus den Mutterlaugen der bei 178° schmelzenden Verbindung gewonnene Körper das asym. Phenylhydrazidoacetamid ist. Um jedoch diese Behauptung ganz sicher beweisen zu können, wurde nun noch versucht, den Körper auf eine andere, einwurfsfreie Weise darzustellen.

Synthese des asymetrischen Phenylhydrazidoacetamids.

1. Ich hoffte durch Anwendung der Methode von Michaelis zum Ziele zu gelangen. Nach dem von diesem angegebenen Verfahren (siehe Einleitung) wurden 30 Gramm Phenylhydrazin in die Na-Verbindung übergeführt, diese unter trockenem Benzol zerrieben und eine Benzollösung von 17,3 Gramm Chloracetamid zugefügt. In der Kälte wurde eine Reaktion nicht beobachtet. Wurde einige Zeit

auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, so bildete sich eine unerquickliche Schmiere, aus der, neben etwas unverändertem Na-Phenylhydrazin, kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte.

2. Der zweite Weg, den ich zur Erlangung des fraglichen Körpers einschlug, war folgender:

Wie bekannt, reagiert Ammoniak mit Chloressigäther in der Weise, dass Alkohol abgespalten und durch NH_2 ersetzt wird. Es wäre also denkbar, dass eine analoge Reaktion auch beim Aethylester der Phenylhydrazinessigsäure unter Bildung des Phenylhydrazidoacetamids stattfinde. Der Hydrazinessigsäureester wurde nach der Methode von Harries (siehe Einleitung) durch Reduktion des Nitrosophenylglycinesters gewonnen.

Durch Einwirkung von NH_3 sollte sich also analog das Acetamidophenylhydrazin bilden:

1. $$\begin{matrix} CO\,OC_2H_5 \\ | \\ CH_2\,Cl \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CO\,NH_2 \\ | \\ CH_2\,Cl \end{matrix} + C_2H_5OH \text{ (reagiert)}$$

2. $$\begin{matrix} CO\,OC_2H_5 \\ | \\ CH_2\,N{-}NH_2 \\ \quad\diagdown C_6H_5 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CO\,NH_2 \\ | \\ CH_2\,N{-}NH_2 \\ \quad\diagdown C_6H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH \text{ (reagiert nicht)}$$

Leider wurde jedoch selbst nach 24stündiger Einwirkung eine Umsetzung im Sinne der zweiten Gleichung nicht wahrgenommen, sondern der Aether der Phenylhydrazinessigsäure unverändert wieder gewonnen.

3. Die Anwendung einer dritten Methode endlich war von Erfolg begleitet. Ich versuchte zuerst aus dem Chloracetamid das Anilinderivat darzustellen, dieses in den Ni-

trosokörper und weiter in das Hydrazin überzuführen. Zu dem Ende wurde wie folgt verfahren:

Darstellung der Anilinverbindung.

1 Molekül Chloracetamid wird in Alkohol gelöst, 2 Moküle Anilin zugefügt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols erwärmt. Nach dem Erkalten rührt man mit viel Wasser an, wobei sich ein flockiges Produkt ausscheidet, das, aus Alkohol umkrystallisiert, in feinen Blättchen vom Schmelzpunkt 133° erhalten wird.

$$\begin{array}{l} CO—NH_2 \\ | \\ CH_2\ NH—C_6\ H_5 \end{array}$$

Diese Verbindung war bereits von Paul J. Meyer [1] dargestellt worden durch direktes Schmelzen von Chloracetamid mit Anilin. Bei Anwendung von 1 Molekül Chloracetamid mit 2 Molekülen Anilin geht leicht eine sekundäre Reaktion vor sich, indem sich das früher bereits erwähnte Einwirkungsprodukt von Chloracetanilid auf Anilin bildet:

$$1.\quad \begin{array}{l} CO\ NH_2 \\ | \\ CH_2\ Cl \end{array} + 2\,C_6\,H_5\,NH_2 = \begin{array}{l} CO—NH_2 \\ | \\ CH_2\,NH\,C_6\,H_5 \end{array} + C_6\,H_5\,NH_3\,Cl$$

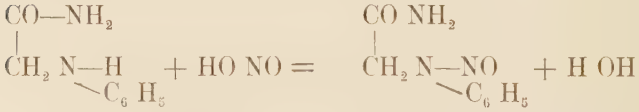
$$2.\quad \begin{array}{l} CO\ NH_2 \\ | \\ CH_2\,NH\,C_6\,H_5 \end{array} + C_6\,H_5\,NH_3\,Cl = \begin{array}{l} CO\ NH—C_6\,H_5 \\ | \\ CH_2\,NH\,C_6\,H_5 \end{array} + NH_4\,Cl$$

[1] Berl. Ber. VIII. 1157.

Meyer empfiehlt deshalb, auf 1 Molekül Chloracetamid nur 1 Molekül Anilin anzuwenden und nicht über die Schmelztemperatur des Chloracetamids zu erhitzen, wobei sich unter HCl-Entwicklung das Amid bildet. Viel besser jedoch lässt sich der Körper erhalten, wenn man in der beschriebenen Weise in alkoholischer Lösung arbeitet. Es bildet sich hierbei keine Spur des Anilids.

Nitrosophenylamidoacetamid.

Die Darstellung des Nitrosoderivates wurde, wie üblich, vorgenommen. Das Einwirkungsprodukt von Chloracetamid auf Anilin wird in verdünntem Alkohol gelöst, mit 2 Molekülen HCl versetzt und unter Kühlung 1 Molekül $NaNO_2$ zugefügt. Nach einigem Stehen scheidet sich ein Körper ab, der nach dem Umkrystallisieren gelbe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 145° bildet und die Liebermannsche Nitrosoreaktion zeigt.



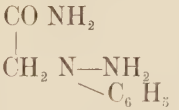
Berechnet: $N = 23{,}46\ \%$ — Gefunden: $23{,}61\ \%$

Als ich auf das Hydrazin vom Schmelzpunkt 140° 1 Molekül $NaNO_2$ einwirken liess, bildete sich eine Verbindung, welche sich durch ihre Eigenschaften als mit dem obenerwähnten Nitrosokörper identisch erwies.

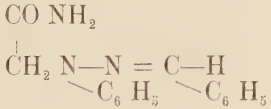
Reduktion des Nitrosophenylamidoacetamids.

Die Reduktion des Nitrosokörpers erfolgt genau nach der Fischerschen Vorschrift, indem man denselben in Alkohol löst, Essigsäure zufügt und langsam in Alkohol einträgt, in welchem Zinkstaub suspendiert ist. Wird nach Beendigung der Reaktion vom Zinkstaub abfiltriert und mit H_2O versetzt, so wird ein Körper gefällt, der nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 140° zeigt und mit Benzaldehyd in in alkoholischer Lösung ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 225° bildet.

Diese Synthese des Acetamidophenylhydrazins erlaubt uns nur die Formel anzunehmen:



und für das Benzaldehydcondensationsprodukt:



Da sich aber diese beiden Körper durch ihre Schmelzpunkte als identisch erweisen mit dem leichter löslichen, aus den Mutterlaugen gewonnenen Hydrazin, Schmelzpunkt 140°, resp. dessen Benzaldehydhydrazon Schmelzpunkt 225°, so ist der Beweis erbracht, dass dieses das gewünschte unsymetrische Phenylhydrazidoacetamid ist.

was denn auch, wie wir bereits gesehen, mit der Analyse übereinstimmt.

Die anlässlich der vorausgehend einlässlich geführten Untersuchung des Einwirkungsproduktes von Chloracetanilid auf Phenylhydrazin aufgestellte Regel, dass ein Säurerest in das Phenylhydrazin dann in α-Stellung eintrete, wenn dasselbe mit einer basischen Gruppe verbunden ist, hat sich, wie wir eben gesehen, auch im Falle des Chloracetamids bestätigt.

Beachtung verdient ferner eine Regel, welche sich aus der Synthese des Acetamidophenylhydrazins aus der Anilinverbindung, und zwar bei der Darstellung des als Zwischenprodukt auftretenden Nitrosokörpers, ergab. Wurde nämlich die Anilinverbindung mit 1 Molekül HNO_2 behandelt, so blieb die Gruppe $CONH_2$ völlig intakt, indem die salpetrige Säure nur zur Bildung der Nitrosogruppe verwandt wurde. Auch bei der Bildung der Nitrosoverbindung durch Einwirkung von 1 Molekül HNO_2 auf das Hydrazin zeigte sich die nämliche Erscheinung. Aus diesen Thatsachen kann die Folgerung gezogen werden:

« Wirkt salpetrige Säure auf ein Säureamid ein, und enthält der Säurerest eine sekundäre Amidogruppe oder eine asymetrische Hydrazingruppe, so wird die salpetrige Säure vorerst zur Bildung einer Nitrosogruppe verwandt, bevor das Säureamid angegriffen wird. »

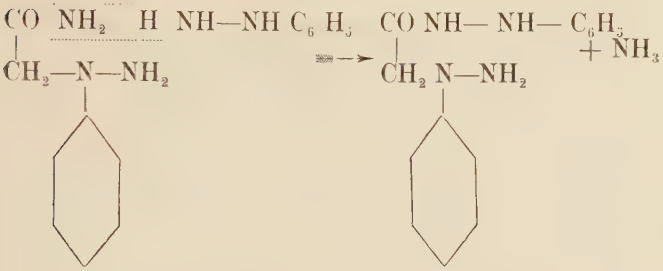
Nur dieser Thatsache ist es zu verdanken, dass der Konstitutionsbeweis des vorliegenden Hydrazins auf diese Weise durchgeführt werden konnte.

Was den ersten, bei 178° schmelzenden Körper, der sich bei der Reaktion zwischen Chloracetamid und Phenylhydrazin bildete, anbelangt, so deutet der Umstand, dass auch er eine asymetrische Hydrazingruppe enthält (was

aus der Reaktion mit Benzaldehyd hervorgeht) darauf hin, dass er wohl aus dem bei 140° schmelzenden Hydrazin entstanden ist, indem dieses spontan weiter reagierte. Wie bereits bei der Darstellung des Anilinderivates des Essigsäureamids hervorgehoben wurde, lässt sich die Amidogruppe im Säureamid leicht durch Anilin ersetzen:

$$R—CO\ \overset{\cdots\cdots}{\underset{\cdots\cdots}{NH_2\quad H}}\ N\ HC_6\ H_5$$

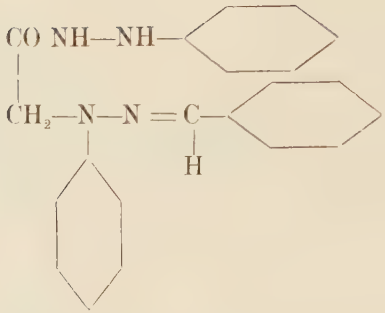
Im vorliegenden Falle hatte sich vielleicht eine ähnliche Reaktion vollzogen, wobei an Stelle des Anilins das Phenylhydrazin getreten ist:



Diese Annahme wurde auch durch die Analyse bekräftigt.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,62 %	65,32 %
H = 6,25 »	6,52 »
N = 21,88 »	22,20 »

Durch Einwirkung von Benzaldehyd bildete sich das bereits angeführte Hydrazon vom Schmelzpunkt 196°.



Es gelang mir denn auch auf direktem Wege, den Beweis für die angeführte Konstitution dieser Verbindung zu erbringen, durch die

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylhydrazidoacetamid.

Wurde in einem Kölbchen ein Molekül Phenylhydrazidoacetamid mit 1 Molekül Phenylhydrazin über freier Flamme langsam erhitzt, bis eine schwache Gasentwicklung wahrgenommen werden konnte, so gieng die Reaktion ohne fernere Wärmezufuhr weiter unter NH_3 Entwicklung. Der Kolbeninhalt, nach dem Erstarren mit Wasser zerrieben, bildete ein hellgelbes Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 178° zeigte und sich mit Benzaldehyd zu einem bei 196° schmelzenden Körper kondensierte. Es hatte sich also durch Austausch der Amidogruppe gegen den Phenylhydrazinrest derselbe Körper gebildet, der bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetamid zuerst isoliert wurde,

Es ist interessant, dass das Säureamid die NH_2 Gruppe gegen Phenylhydrazin schon bei Wasserbadtemperatur in alkoholischer Lösung substituiert, während deren Ersatz durch Anilin erst bei bedeutend höherer Temperatur vor sich geht.

Die Resultate, welche sich aus dem Studium der Reaktion zwischen Phenylhydrazin und einer halogenirten Säure, deren Carboxylgruppe in den beschriebenen Fällen einerseits mit der —NH_2 Gruppe, anderseits mit der Gruppe —N—H verbunden war, ergaben, legten die Vermut-
$\diagdown C_6 H_5$
ung nahe, dass auch das Phenylhydrazin selbst, in die Carboxylgruppe eingeführt, dank seiner stark basischen Eigenschaften, die nämliche orientierende Wirkung bei der Einwirkung auf ein weiteres Molekül Phenylhydrazin ausüben werde. Um diese Untersuchung aufzunehmen, musste zunächst als Ausgangsmaterial eine Chloressigsäure dargestellt werden, deren Carboxylgruppe mit dem Rest des Phenylhydrazins verbunden war.

A priori wäre anzunehmen gewesen, dass durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Plenylhydrazin die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_2\ Cl \\ | \\ CO\ NH—NH—C_6\ H_5 \end{array}$$

entstehen könnte. Aus den Versuchen von Reissert geht aber hervor, dass schon Chloressigsäure äusserst stürmisch auf Plenylhydrazin einwirkt und die Produkte der Reaktion nicht fassbar sind (vollständiges Verschmieren). Um

so mehr würde dieser Uebelstand beim Chloracetylchlorid hervortreten. Ferner erschien es weit interessanter, von der entsprechenden asymetrischen Verbindung auszugehen, um bei weiterer Einwirkung auf Phenylhydrazin zu einem Körper mit zwei asymetrischen Hydrazingruppen zu gelangen, der ohne Zweifel von ausserordentlicher Reaktionsfähigkeit sein musste. Widmann [1] hatte bereits durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Acetylphenylhydrazin einen Körper der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2\ Cl \\ | \\ CON—NH—CO\ CH_3 \\ \quad \diagdown C_6\ H_5 \end{array}$$

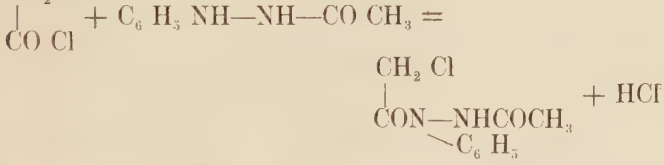
dargestellt.

Das Acetylphenylhydrazin selbst ist nach verschiedenen Methoden leicht zu erhalten. Am zweckmässigsten lässt es sich wohl auf folgende Art erhalten:

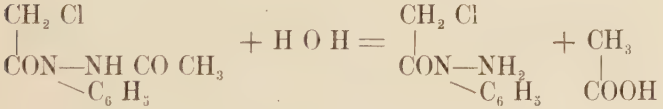
1 Molekül Phenylhydrazin wird in dem 2—3fachen Volumen Aether gelöst, das Gefäss in Eis gestellt und unter emsigem Umrühren, am besten mittelst eines kleinen Rührwerks, durch einen Tropftrichter langsam 1 Molekül Essigsäureanhydrid zugefügt. Hat man dieses nach Verlauf von einer Stunde vollständig zugegeben, so saugt man den ausgeschiedenen weissen Krystallbrei ab und erhält so gleich ein reines Produkt mit einer Ausbeute von 95 %. War das angewandte Phenylhydrazin nicht ganz rein, sondern durch Zersetzungsprodukte etwas gebräunt, so erhält man ein schwach gelb gefärbtes Acetylderivat, das sich jedoch, ohne grossen Verlust, durch Waschen mit Aether, oder besser, durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig heissem Wasser, reinigen lässt.

[1] Berl. Ber. XXVI. 945.

Die Kondensation des Acetylphenylhydrazins mit Chloracetylchlorid wird nach der Vorschrift von Widmann ausgeführt, indem man die Acetylverbindung in getrocknetem Benzol löst, mit der æquimolekularen Menge des Chloracetylchlorids versetzt und am Rückflusskühler, unter sorgfältiger Vermeidung von Zutritt von Feuchtigkeit, so lange kocht, bis keine HCl Dämpfe mehr entweichen. Man lässt dann erkalten, wobei sich das Produkt in zu kugeligen Agregaten vereinigten Nädelchen absetzt. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wird der Körper rein erhalten.



Durch Verseifen dieses Acetylderivates mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich unschwer das freie asymetrische Hydrazin erhalten:



Für die folgenden Reaktionen jedoch erschien es aus mehreren Gründen zweckmässiger, direkt mit der Acetylverbindung zu arbeiten. Es durfte vorausgesetzt werden, dass eine Verbindung mit zwei asymetrischen Hydrazingruppen nicht sehr beständig sei und dass daher die Anwesenheit einer Acetylgruppe nur von günstigem Ein-

flusse sein konnte. Da wir ferner mittelst der Reaktion asymetrischer Hydrazine mit Benzaldehyd leicht feststellen können, in welcher Weise eine sekundäre Gruppe in ein primäres Hydrazin eingetreten ist, so haben wir im vorliegenden Falle eine leichte Kontrolle, ob sich bei den weitern Reaktionen mit Phenylhydrazin die α oder β Verbindung gebildet hat, während die Anwesenheit der Acetylgruppe in der andern asymetrischen Hydrazingruppe eine Kondensation derselben mit Benzaldehyd verhindert.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Chloracetyl β-Acetylphenylhydrazin.

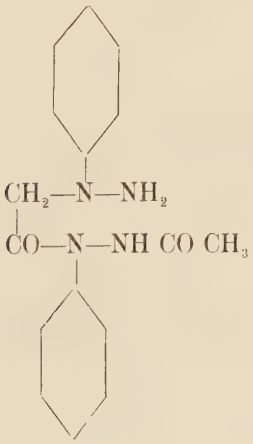
1 Molekül α-Chloracetyl-β acetylphenylhydrazin wird in Benzol gelöst, mit 2 Molekülen Phenylhydrazin versetzt und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Man filtriert heiss vom ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin ab, kocht dieses nochmals mit wenig Benzol aus und vereinigt die Lösungen. Beim Eindampfen scheiden sich feine Blättchen aus, die sich als unverändertes Acetylderivat erweisen. Beim Erkalten scheidet sich als Reaktionsprodukt ein Oel ab, das aus keinem der üblichen Lösungsmittel umkrystallisiert werden konnte und beim Stehen vollständig verharzte.

Wurde der Versuch anstatt in Benzol, in Alkohol vorgenommen, dieser abgedampft und das salzsaure Phenylhydrazin durch Waschen mit Wasser entfernt, so blieb ebenfalls ein harziges Oel zurück, aus welchem ein reines

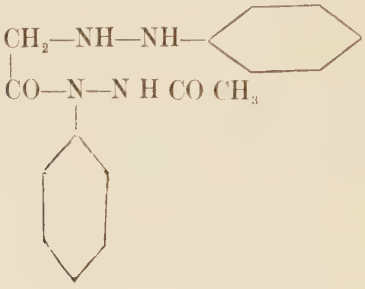
Produkt zu gewinnen, nicht möglich war. Auch durch Extrahieren mit verdünnten Säuren und Fällen in der Kälte mit Ammoniak oder Soda gelang die Reinigung nicht.

Da es nicht glückte, die Base aus dem Reaktionsprodukte zu isolieren, so wurde auch versucht, das salzsaure Salz derselben darzustellen. In die Benzollösung wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich gelbe Flocken ausschieden, die sich aber sogleich rot färbten. Es trat auch bald Verharzung ein, das Salz war nur zum Teil in Wasser löslich und die durch Alkalien oder Alkalikarbonate gefällte Base konnte auch auf diese Weise nicht rein erhalten werden.

Die grosse Unbeständigkeit der resultierenden Verbindung weist jedenfalls darauf hin, dass sich zuerst die unsymetrische Verbindung gebildet hatte, die eben ausserordentlich zur Verharzung geneigt ist:



Die symetrische entsprechende Verbindung



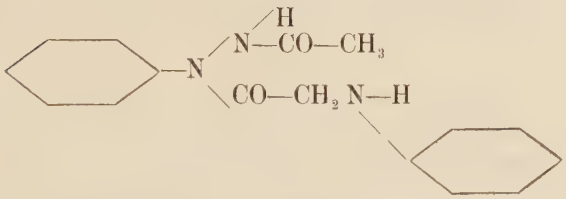
dürfte wohl grössere Beständigkeit besitzen, da wir ja gesehen, dass das ganz analoge Derivat, in welchem zum Unterschiede die unsymetrische Hydrazingruppe mit CH_2, die symetrische mit der Carboxylgruppe verbunden ist (durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das α-Phenylhydrazidoacetamid gewonnen) ein ganz beständiger Körper ist.

Da es immerhin wünschenswert war, den Körper mit den beiden unsymetrischen Hydrazingruppen kennen zu lernen, so wurde versucht, auf anderem Wege dazu zu gelangen, und zu der schon wiederholt angewandten Methode geschritten, nach welcher zuerst die Anilinverbindung dargestellt und aus dieser durch Nitrosieren und nachherige Reduktion das Hydrazin dargestellt wurde.

Einwirkung von Anilin auf α-Chloracetyl β-Acetylphenylhydrazin.

1 Molekül der Acetylverbindung wird in Benzol gelöst,

mit 2 Molekülen Anilin versetzt, 2—3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht und heiss filtriert. Beim Erkalten scheidet sich an den Wänden des Gefässes ein krystallinisches Produkt aus, das aus Alkohol umkrystallisiert, in weissen Warzen erhalten wird:



Schmelzpunkt 141°.

(Widmann erwähnt diese Verbindung ebenfalls kurz.)

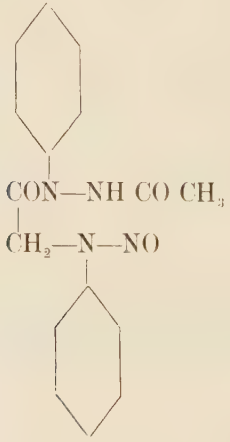
Die Ausbeute nach dieser Methode ist jedoch keine befriedigende. Schon während des Filtrierens und beim kurzen Stehen der Lösung oxidiert sich das überschüssige Anilin leicht zu einem Anilinschwarz ähnlichen Körper.

Besser waren die Resultate, als ich folgendermassen arbeitete:

In einen Rundkolben wurden 10 Gramm der Acetylverbindung gebracht, mit 8,5 Gramm (= 2 Moleküle) Anilin übergossen und langsam über freier Flamme erwärmt. Es entsteht zuerst eine klare Lösung, welche sich bald dunkel färbt und dadurch den Beginn der Reaktion anzeigt. Man entfernt die Flamme und überlässt die Reaktion, welche unter gleichmässiger Gasentwicklung vor sich geht, sich selbst. Nach dem Erkalten wird mit heissem Wasser gewaschen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

Nitrosophenylglycinacetphenylhydrazin-Einwirkung von salpetriger Säure auf die Anilinverbindung.

10 Gramm der Anilinverbindung werden in Alkohol gelöst, mit 6,5 Gramm 40prozentiger Salzsäure versetzt und nach und nach unter Kühlung 2,6 Gramm $NaNO_2$ in wässriger Lösung zugefügt. Tropfenweise wird noch soviel Wasser zugegeben, dass die Lösung eben noch klar bleibt. Nach einigen Stunden hat sich der grösste Teil des Nitrosokörpers krystallinisch ausgeschieden. Fügt man noch mehr Wasser, unter fortwährendem Umrühren, zu, so wird auch noch der Rest der Verbindung in fester Form gefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man gelbe Nadeln, die die Liebermannsche Nitrosoreaktion zeigen und bei 98° schmelzen.



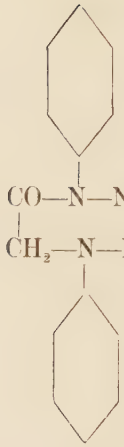
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,95 %	18.07 %

Reduktion des Nitroso-Phenylglycin-Acet-Phenylhydrazins.

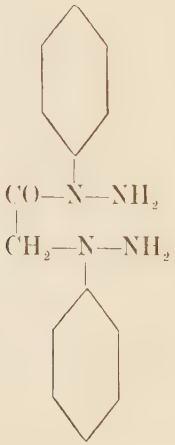
5 Gramm Nitrosokörper (es ist gut, nicht mit grössern Portionen zu arbeiten) werden in Alkohol gelöst, mit 16 Gramm 50prozentiger Essigsäure versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur allmählig 15 Gramm Zinkstaub eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wird aufgekocht. und heiss filtriert. Beim Erkalten scheiden sich feine Blättchen ab, welche aus Zinkacetat bestehen, und daneben kleine, würfelförmige Krystalle, das Reduktionsprodukt. Durch Zusatz von Wasser wird die Fällung desselben vervollständigt, während sich das Zinkacetat löst. Es ist jedoch nicht möglich, letzteres durch Wasser vollständig zu entfernen. Zu dem Ende löst man nach öfterem Waschen mit Wasser den Rückstand in verdünnter Salzsäure, filtriert von den Unreinigkeiten ab und versetzt mit überschüssigem Ammoniak, wobei sich die Base ausscheidet und das anfänglich gefällte $Zn(OH)_2$ sich im NH_3 wieder auflöst. Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert und in schönen, würfelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 176° erhalten.

Bei der Reduktion war die Bildung des Körpers:



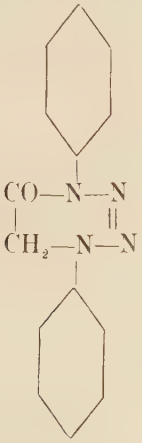
zu erwarten.

Dieser sollte durch Verseifung das freie Dihydrazin liefern, indem durch Einwirkung verdünnter Säuren die Acetylgruppe abgespalten wird:

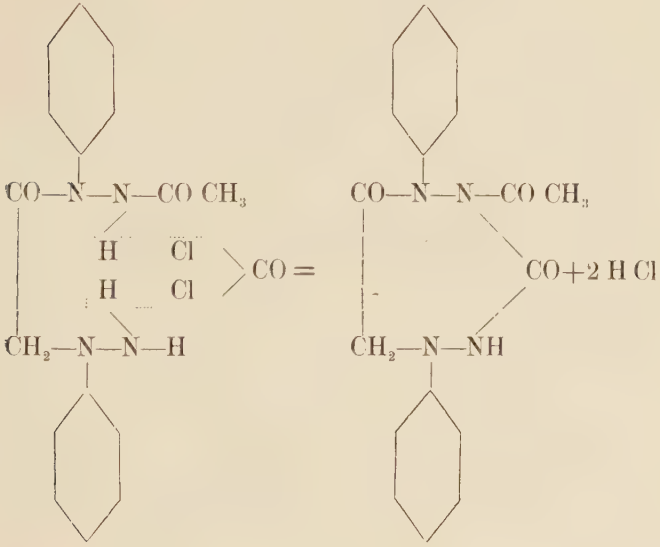


Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (Quecksilber-

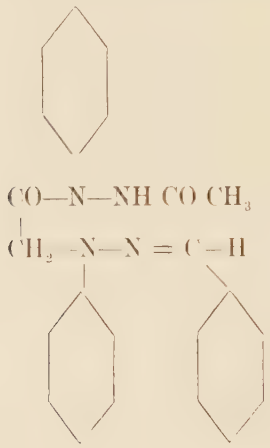
oxyd) auf dieses liesse sich die Bildung einer Tetrazolartigen, geschlossenen Verbindung voraussehen:



während Phosgen unter Bildung eines Siebenringes reagieren musste.



Namentlich aber musste mit Benzaldehyd eine Condensation unter Bildung des Hydrazons eintreten:

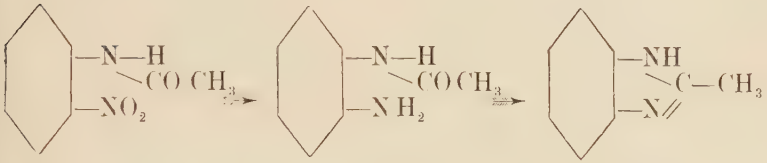


Wir werden im folgenden sehen, dass alle diese Reaktionen nicht ausgeführt werden konnten. Der Körper zeichnete sich durch eine Beständigkeit aus, welche weit grösser war, als man nach der Hydrazinformel hätte erwarten können. In Alkohol ist er schwer, in den andern Solventien unlöslich.

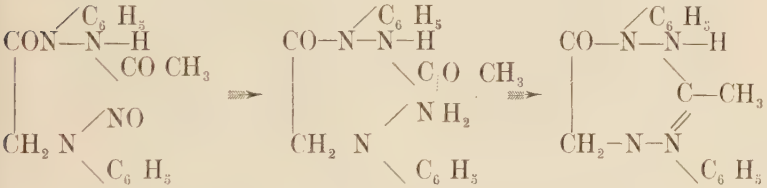
Alle die erwähnten Thatsachen lassen erkennen, dass sich bei der Reduktion des Nitrosamins nicht das asymetrische Hydrazin, sondern irgend ein anderer Körper gebildet hatte, und zwar liess die grosse Stabilität der Verbindung, sowie die grosse Schwerlöslichkeit die Vermutung aufkommen, es habe sich ein geschlossener Ring gebildet.

Wie bekannt, entsteht bei der Reduktion von acetylierten aromatischen O-Nitraminen nicht das O-Diamin, sondern

die durch Reduktion der NO_2 Gruppe entstandene Amidogruppe kondensiert sich spontan unter Wasserabspaltung mit der Acetylgruppe und Bildung eines geschlossenen Ringes[1].



Ein ähnlicher Vorgang konnte sich auch bei der Entstehung der neuen Verbindung abgespielt haben:



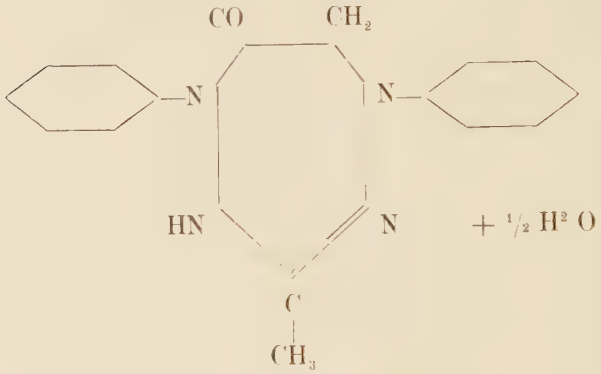
Wurde der Körper bis zum Schmelzpunkt erhitzt, nach dem völligen Schmelzen im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen, so wies er einen Gewichtsverlust auf, der genau einem halben Molekül Krystallwasser entsprach.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Wasserverlust = 3,13 %	3,22 %	3,00 %

Bei niedriegerer Temperatur jedoch blieb das Gewicht

[1] Hübner, Anm. 209. 353.

selbst nach längerem Erhitzen konstant. Die Analyse[1] stimmte ebenfalls gut auf die Formel:



Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 66,44 %	66,27 %	66,38 %
H = 5,88 »	6,62 »	6,43 »
N = 19,38 »	19,83 »	—

Eine Analyse des geschmolzenen Produktes stimmte jedoch nicht auf die wasserfreie Verbindung, da die Substanz eben bei der Schmelztemperatur begann, sich etwas zu zersetzen und gelb zu färben, wobei der Schmelzpunkt sich etwas erniedrigte. Die grosse Schwerlöslichkeit erlaubte leider nicht, die geschmolzene Substanz aus einem wasserfreien Lösungsmittel, wie Benzol, Ligroin, Chloroform etc. umzukrystallisieren. Aus Alkohol umkrystalli-

[1] Der Körper zeichnete sich durch ausserordentliche Schwerverbrennlichkeit aus. Ein vollständiges Verbrennen des Kohlenstoffs gelang nur, indem die Substanz mit einer etwas 30 cm langen Schicht Bleichromat gemischt und von Anfang an Sauerstoff eingeleitet wurde.

siert, wurde wieder das ursprüngliche Produkt gewonnen. Immerhin berechtigen wohl die Eigenschaften der Verbindung zur Annahme obiger Formel.

Analyse des geschmolzenen Produktes:

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,33 %	66,57 %
H = 6,05 »	6,63 »

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Reduktionsprodukt.

Wie gewöhnlich wurde der in heissem Alkohol gelöste Körper mit einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd versetzt. Beim Erkalten schied sich jedoch das unveränderte Produkt wieder aus, während der Benzaldehyd im Alkohol gelöst blieb. Auch in salzsaurer Lösung trat eine Kondensation nicht ein.

Verseifung des Reduktionsproduktes.

Da das Reproduktionsprodukt der Nitrosoverbindung anfänglich als das entsprechende Hydrazin aufgefasst wurde, so wurde dasselbe in erster Linie der Verseifung unterworfen, um durch Abspaltung der Acetylgruppe zum freien Dihydrazin zu gelangen. Zu dem Zwecke wurde das Produkt in Alkohol gelöst, mit verdünnter H_2SO_4 versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach kurzer, etwa einstündiger Einwirkung wurde eine Veränderung noch nicht bemerkt, sondern durch NH_3 das ursprüngliche Derivat wieder vollständig erhalten. Wurde

länger, 3—4 Stunden gekocht, so trat schwacher Geruch nach Essigsäureäther auf. Ein Teil der Substanz hatte sich zersetzt, während ein anderer Teil unzersetzt geblieben war. Das Zersetzungsprodukt bräunte sich bald an der Luft und verharzte.

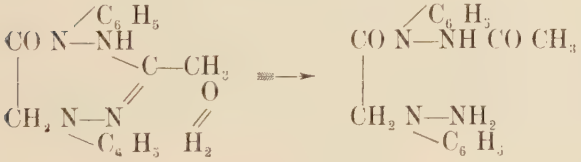
Einwirkung von Phosgen auf das Reduktionsprodukt.

Wird die Substanz, fein pulverisiert, in Benzol suspendiert und mit einer Toluollösung von Phosgen versetzt, so tritt keine Reaktion ein und die ganze Menge der angewandten Substanz kann wieder unverändert zurückerhalten werden. Wird der Körper jedoch, mit einer Toluollösung von Phosgen, im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt, wenn man länger als 10 Minuten erwärmt, vollständige Schwärzung und Verharzung desselben ein. Erhitzt man nur 5—10 Minuten, lässt erkalten und wäscht mit Wasser, so geht in dieses etwas salzsaure Base über und es hinterbleibt ein gelbes Produkt. Wird dieses in heissem Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Erkalten der grösste Teil desselben als unverändertes Ausgangsmaterial aus, während auf Zusatz von Wasser noch wenig einer harzigen, nicht charakterisierten Substanz ausfällt.

Dieser Versuch besonders bestärkt die Annahme eines geschlossenen Ringes, indem ja Hydrazine, namentlich, wenn die β-Stellung frei ist, äusserst leicht schon in der Kälte mit Phosgen reagieren.

Einwirkung von Salzsäure auf das Reduktionsprodukt.

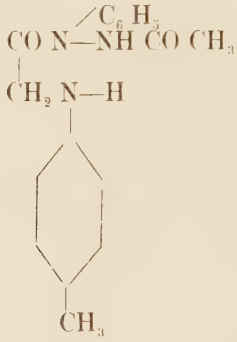
Ich versuchte, das salzsaure Salz dieser Verbindung zu isolieren. Wegen der Unlöslichkeit in Benzol, Aether etc. musste so verfahren werden, dass der Körper in verdünnter HCl gelöst und diese im Exsiccator über KOH verdunsten gelassen wurde. Es schied sich hierbei jedoch ein Oel aus, das sich leicht wieder in HCl löste und im Gegensatz zur ursprünglichen Verbindung, mit Platinchlorid eine Fällung erzeugte, die sich in Wasser und Alkohol leicht löste. Durch das Stehen mit Salzsäure zusammen scheint sich also die ringförmige Verbindung wieder geöffnet zu haben unter Bildung des zuerst erwarteten Hydrazins, das dann mit $PtCl_4$ die Doppelverbindung gab:



Einwirkung von α-Chloracetyl β-Acetylphenylhydrazin auf p-Toluidin.

Wir haben früher gesehen, dass bei der Einwirkung von α-Chloracetyl β-Acetylphenylhydrazin auf Anilin das Reaktionsprodukt sich nur mit schlechter Ausbeute bildete. Da nun viele Reaktionen mit p-Toluidin viel glatter

vor sich gehen, als mit Anilin, so suchte ich, zur leichtern Beschaffung des Ausgangsmaterials für die weitern Verbindungen, das Anilin auch in diesem Falle durch p-Toluidin zu ersetzen. Wirklich erhielt ich auch beim Zusammenschmelzen von 2 Molekülen p-Toluidin mit 1 Molekül der Acetylverbindung mit fast theoretischer Ausbeute die p-Toluidinverbindung, eine in weissen Warzen krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 148°:

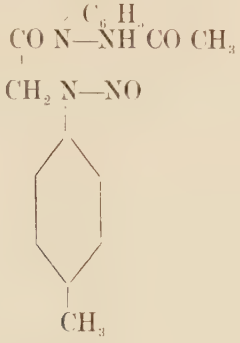


Berechnet: N = 14,14 % Gefunden: 14,43 % Auch die

Einwirkung der salpetrigen Säure auf die p-Tolindenverbindung

ging sehr glatt vor sich. Wurde 1 Molekül dieses Körpers in alkoholischer Lösung mit 2 Molekülen HCl versetzt und eine wässrige Lösung von 1 Molekül $NaNO_2$ zugefügt, so schied sich beim Umrühren sofort der krystallinische Nitrosokörper aus. Derselbe wurde beim Umkrystallisieren aus Alkohol, worin er bedeutend schwerer

löslich ist als der aus der Anilinverbindung durch HNO_2 gewonnene Körper, in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 175° erhalten.



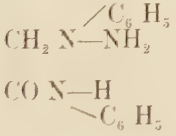
Berechnet:	Gefunden:
N = 17,95 %	18,03 %

Eigentümlicher Weise wollte es auf keine Art gelingen, durch Reduktion diesen Nitrosokörper in das Hydrazin, respektive in die ringförmige Verbindung überzuführen, sodass zur Darstellung desselben wieder zur Anilinverbindung gegriffen werden musste.

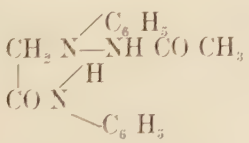
ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung unsymetrischer Phenylhydrazinderivate durch Einwirkung von mit basischen Resten verbundenen Monochloressigsäuren (Monochloracetamid, Monochloracetanilid) auf Phenylhydrazin, oder durch Einwirkung derselben auf Anilin. Ueberführung in die Nitrosoverbindung und Reduktion derselben. Es wurden hierbei folgende Verbindungen dargestellt und analysiert:

1) as-Phenylhydrazidoacetanilid [1]

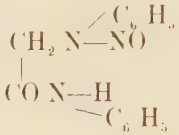


2) as-Acetylphenylhydrazidoacetanilid [1]

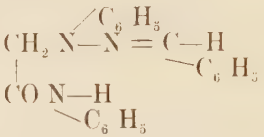


[1] Bereits auf anderem Wege dargestellt.

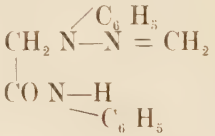
3) Nitrosophenylglycinanilid



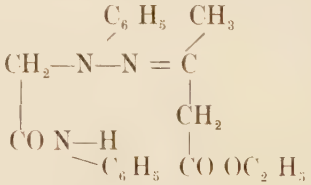
4) Benzaldehyd-Acetanilidophenylhydrazon



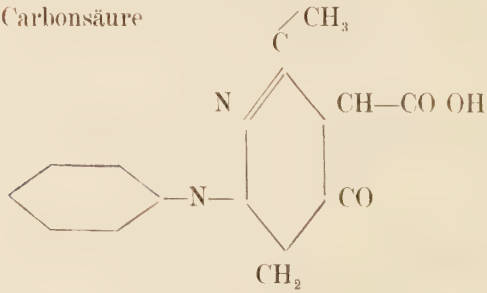
5) Formaldehyd-Acetanilidophenylhydrazon



6) Acetessigester-Acetanilidophenylhydrazon

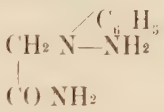


7) 1-Phenyl-3-Methyl-5-Ketotetrahydropyridazin-4-Carbonsäure

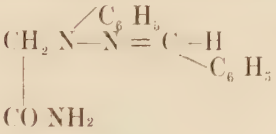


8) Verseifungsprodukt des as-Phenylhydrazidoacetanilids.

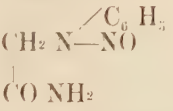
9) Phenylhydrazidoacetamid



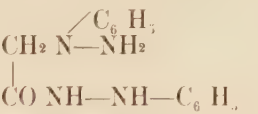
10) Benzaldehyd-Acetamidophenylhydrazon



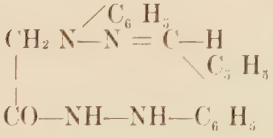
11) Nitrosophenylglycinamid



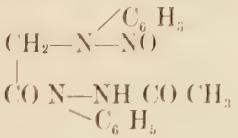
12) α-Phenylhydrazido-β Acet-Phenylhydrazin



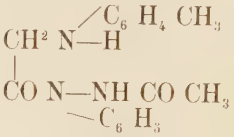
13) Benzaldehyd-Phenylhydrazido-β-Acet-Phenylhydrazin



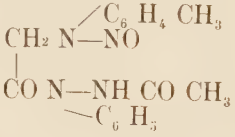
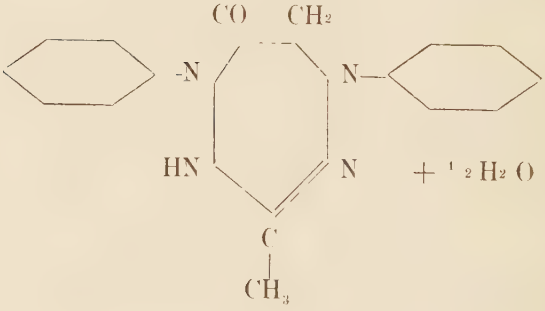
14) Nitrosophenylglycinacetphenylhydrazin



15) Tolylglycinacetphenylhydrazin



16) Nitrosotolylglycinacetphenylhydrazin



17)